

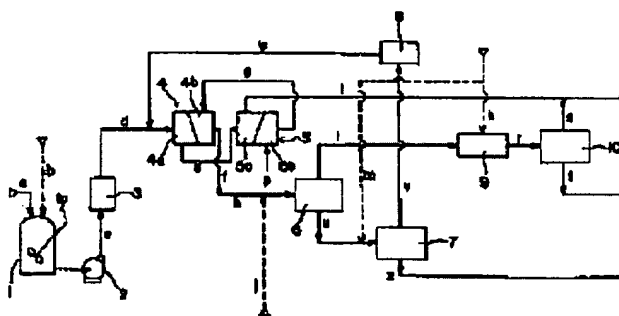
TREATMENT FOR CONDENSED, DESALTED AND REPRODUCED WATER

Patent number: JP7275896
Publication date: 1995-10-24
Inventor: WATANABE MASARU; HARA MOTOJI; MURAYOSHI YASUO; KOBAYASHI HIROSHI; FUKUI SHIRO
Applicant: TOSHIBA ENG & CONSTR; ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- International: B01D61/44; C01C1/24; C02F1/04; C02F1/469; C02F9/00; B01D61/42; C01C1/00; C02F1/04; C02F1/469; C02F9/00; (IPC1-7): C02F9/00; B01D61/44; C01C1/24; C02F1/04; C02F1/469; C02F9/00
- european:
Application number: JP19940095915 19940407
Priority number(s): JP19940095915 19940407

[Report a data error here](#)

Abstract of JP7275896

PURPOSE: To efficiently separate desalted water, ammonia water, etc., which can be reused, by electrodialyzing desalted and reproduced water as condensed water, separating a diluting solution in which ammonia ion is lowered as desalted water, and distilling and separating ammonia by evaporating concentrated liquid under alkaline pH conditions. **CONSTITUTION:** Reproduced water from which solid particles are removed by a filter 3 at first flows in the diluting sides 4a, 5a of first electrodialyzing apparatuses 4, 5 and ammonia ion and other inorganic ions are decreased by electrodialysis treatment. The resultant concentrated water is adjusted to be highly alkaline pH state with an alkali supplied through a pipeline (j) in an evaporating apparatus 6 and then a part of the water is evaporated and thus ammonia with high concentration is separated. The components distilled through a pipeline l from the evaporating apparatus 6 are introduced into a reaction apparatus 9, reacted with sulfuric acid supplied from a pipeline (k) to give an ammonium sulfate solution, the ammonium sulfate solution is introduced into a centrifugal thin membrane drying apparatus 10 and dried and the ammonium sulfate is taken out as a fertilizer therefrom.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-275896

(43)公開日 平成7年(1995)10月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 9/00	5 0 3 G			
	5 0 2 L			
	B			
	5 0 4 B			

C 0 2 F 1 / 46 1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-95915

(22)出願日 平成6年(1994)4月7日

(71)出願人 390014568

東芝プラント建設株式会社

東京都港区西新橋3丁目7番1号

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 渡邊 優

東京都港区西新橋3丁目7番1号 東芝プラント建設株式会社内

(72)発明者 原 元司

東京都港区西新橋3丁目7番1号 東芝プラント建設株式会社内

(74)代理人 弁理士 窪田 卓美

最終頁に続く

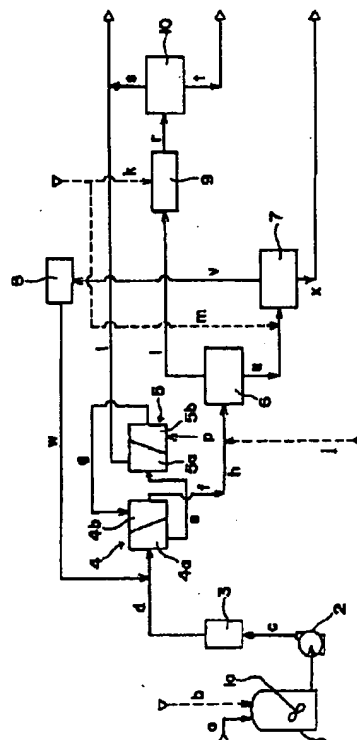
(54)【発明の名称】 復水脱塩再生水の処理方法

(57)【要約】

【目的】 復水脱塩再生水を効率良く処理する方法の提供。

【構成】 この処理方法は、アンモニウムイオンを含む復水脱塩再生水を電気透析装置4、5により電気透析し、アンモニウムイオンの低減された希釈液を脱塩水として分離すると共に、アンモニウムイオンの濃縮された濃縮液を蒸留装置6においてアルカリ性のpH条件下で蒸留することにより高い濃度のアンモニアを留出分として分離する。さらにその蒸留残液は乾燥装置7で乾燥され固形分を分離する。

【効果】 本処理方法によれば、再使用可能な脱塩水、アンモニア水、および他の不純物を含まない固形分を効率良く分離することができる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンモニウムイオンを含有する復水脱塩再生水を電気透析し、アンモニウムイオンの低減された希釈液を脱塩水として分離すると共に、アンモニウムイオンの濃縮された濃縮液をアルカリ性のpH条件下で蒸留してアンモニアを留出分離し、その蒸留残液を乾燥して固形分を分離することを特徴とする復水脱塩再生水の処理方法。

【請求項2】 復水脱塩再生水に酸を添加してアンモニウム塩とアンモニウムイオンを含有する酸性の復水脱塩再生水とし、その酸性の復水脱塩再生水を電気透析する請求項1の復水脱塩再生水の処理方法。

【請求項3】 復水脱塩再生水のpHが2～4になるように酸が添加される請求項2の復水脱塩再生水の処理方法。

【請求項4】 火力発電所からのアンモニウムイオンを含有する復水脱塩再生水を電気透析をするにあたって、0.1μm以上の粒径の固形粒子を復水脱塩再生水から予め除去する請求項1または2の復水脱塩再生水の処理方法。

【請求項5】 乾燥に際して流出される液成分を電気透析する前の復水脱塩再生水中に戻すようにした請求項1または2の復水脱塩再生水の処理方法。

【請求項6】 留出分離したアンモニアを硫酸と反応させて硫酸アンモニウムとして回収する請求項1または2の復水脱塩再生水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は火力発電プラントなどにおける復水脱塩再生水の処理方法に関し、さらに詳しくは、復水脱塩再生水中に含まれるアンモニウムイオンを効率良く除去し脱塩水として分離すると共に、アンモニア、その他含まれる不純物をそれぞれ分離回収することができる処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 火力発電プラントなどにおける復水は、通常脱塩装置により脱塩され循環使用されている。一方脱塩装置は、定期的に酸とアルカリによりイオン交換樹脂の再生が行われる。この再生時の排水を復水脱塩再生水という。該再生水中には一般に環境基準を越える量のアンモニア性窒素が含まれ、その一部もしくは大部分はアンモニウムイオンとして液中に存在している。従来からこのような復水脱塩再生水中のアンモニア性窒素を環境基準以下に低減する方法として、生物学的脱窒法、アンモニア放散法、塩素処理法、蒸発濃縮法等が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの方法は効率良くアンモニウムイオンをアンモニアとして分離回収することが困難であった。さらに復水脱塩再

2

生水中には他の成分として、 SO_4 イオン、 Na イオン、 Cl イオン等の不純物が含まれており、これら不純物、アンモニア、および再使用可能な脱塩水を別個に分離することが困難であった。そこで本発明はこのような問題を解決する復水脱塩再生水の処理方法の提供を課題とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の復水脱塩再生水の処理方法は、アンモニウムイオンを含有する復水脱塩再生水を電気透析し、アンモニウムイオンの低減された希釈液を脱塩水として分離すると共に、アンモニウムイオンの濃縮された濃縮液をアルカリ性のpH条件下で蒸留してアンモニアを留出分離し、その蒸留残液を乾燥して固形分を分離することを特徴とするものである。

【0005】 本発明の好ましい実施態様においては、復水脱塩再生水に酸を添加してアンモニウム塩とアンモニウムイオンを含有する酸性の復水脱塩再生水とし、その酸性の復水脱塩再生水を電気透析する。その際好ましくは復水脱塩再生水のpHが2～4になるように酸が添加される。本発明の他の好ましい実施態様においては、火力発電所からのアンモニウムイオンを含有する復水脱塩再生水を電気透析をするにあたって、予め復水脱塩再生水から0.1μm以上の粒径の固形粒子が除去される。本発明のさらに他の好ましい実施態様においては、乾燥に際して流出される液成分が電気透析する前の復水脱塩再生水中に戻される。本発明のさらに他の好ましい実施態様においては、留出分離されたアンモニアが硫酸と反応されて硫酸アンモニウムとして回収される。

【0006】 次に、本発明の復水脱塩再生水の処理方法をさらに詳細に説明する。図1は本発明の処理方法を実施するためのフローシートの一例であり、1はpH調整槽、1aはその攪拌器、3はフィルタ、4は第一の電気透析装置、5は第二の電気透析装置、6は蒸留装置、7は乾燥装置、8は冷却装置、9は反応装置、10は乾燥装置である。なお電気透析装置は、場合によっては一つとすることもできる。復水脱塩再生装置（図示せず）からの復水脱塩再生水aは、pH調整槽1で攪拌器1aにより添加される酸bと混合されpHを4以下、好ましくは2～4程度に調整される。そして液中には沈澱しないアンモニウムイオン（ NH_4 イオン）とその他の無機イオンが残存される。添加する酸としては硫酸、例えば塩酸または硫酸が好ましい。なお液中に残される固形分濃度が0.2mg/リットル程度になるように沈澱物の除去をすることが好ましい。

【0007】 pH調整槽1からの再生水はポンプ2により配管cを通して、所望により設けられるフィルタ3に送られる。一般に電気透析装置の透析膜は処理液中に存在する酸化鉄や固形粒子の付着量に比例してその透析性能が低下する。そして火力発電所からの復水脱塩再生水中の固形粒子は、本発明者らの研究によれば、ほとんど

0.1~1.0 μm の範囲に分布し、0.1 μm 以下は実質的に存在しないことが判明した。そこで0.1 μm 以上の粒径の固形粒子を有効に分離する特性のフィルタを使用することにより、透析効率を高く維持しながら電気透析膜の有効処理時間を大幅に延長することが可能となる。特に火力発電プラントは長時間、例えば1年に1度しか運転停止が出来ないので、電気透析膜を含めた復水脱塩再生水の有効処理時間の延長は極めて重要である。このような性能を有するフィルタとして好ましいものは、多数の中空糸を束ねて構成された中空糸膜フィルタである。中空糸膜フィルタは単位容積当たりの膜面積を極めて大きくでき、且つその膜の孔径を精密に制御して製造することができ、さらに洗浄も簡単にできるので上記目的に使用するフィルタとして好適である。

【0008】図2は本発明に使用されるフィルタ3として中空糸膜フィルタ11、およびそれを洗浄するための周辺装置の一例を示したフローシートである。中空糸膜フィルタ11は容器12とその中に設けられた仕切板13、および仕切板13に支持された中空糸モジュール14を備えている。そして仕切板13の下側がフィルタ一次側、上側がフィルタ二次側となり、配管cから導入される再生水は中空糸膜の外側から内側にろ過されて配管dから排出される。なお再生水ろ過中の中空糸膜の内外差圧は差圧計15により監視される。図中AO、MOおよびDOは電磁弁や空気駆動式の弁、または手動弁等の開閉弁であり、中空糸モジュール14の洗浄等のために使用され、これらは図示しない制御装置からの信号により、または手動により開閉される。再生水ろ過中はAO、DOを閉じてMOを開く。洗浄時はMOを閉じAOを開くことにより、配管1により供給される加圧された空気が空気ろ過器16、配管m、および配管nを通じて容器12内に供給される。

【0009】配管mからの空気は中空糸膜の内側から外側に通過し、膜孔に付着された固形粒子をフィルタ一次側に吹き飛ばし剥離洗浄する。その際配管nからの空気により中空糸モジュール14に振動が与えられ、前記洗浄を促進する。容器12内の空気は配管oから外部に排出される。開閉弁DOは容器12内の再生水を配管qから排出するためのもので、洗浄に先立って作動させることができる。その際図面上その右側にあるAOの開閉弁を開けることにより排出をよりスムーズに行うことができる。この中空糸膜フィルタ11は通常2個以上複数個並列して設けられ、一個が洗浄中に他の中空糸膜フィルタ11により再生水の処理を継続するようになされる。

【0010】図1において、フィルタ3により固形粒子を除去された再生水は、配管dにより第一の電気透析装置4の希釈側4aに流入される。第一の電気透析装置4で電気透析処理により一定量のアンモニウムイオンおよびその他の無機イオン類が低減された再生水は、さらに配管eにより第二の電気透析装置5の希釈側5aに流入

され、その電気透析処理によりアンモニウムイオンおよびその他の無機イオン類がさらに低減される。第二の電気透析装置5からの再生水は配管1を通して排出され、再使用するか系外に放出される。第二の電気透析装置5の濃縮側5bには配管pにより補給水が供給され、そこから流出するアンモニウムイオンおよびその他の無機イオン類の濃縮された濃縮水は、配管gにより第一の電気透析装置4の濃縮側4bに流入される。

【0011】次に、図3は電気透析の原理を説明するために示した模式的な図である。例えばチタン板に白金メッキした陽極板17と、ステンレス板からなる陰極板18との間には陰イオン交換膜Aと陽イオン交換膜Cが交互に配置される。陰イオン交換膜Aとしては、例えばイオン交換基として4級アンモニウム塩を1.5~3.0 (meq/g乾燥樹脂) 含むスチレン/ジビニルベンゼン共重合体系の膜が使用され、陽イオン交換膜Cとしては、例えばイオン交換基としてスルホン酸基を1.5~3.0 (meq/g乾燥樹脂) 含むスチレン/ジビニルベンゼン共重合体系の膜が使用される。

【0012】これらイオン交換膜の対数は復水中に含まれるアンモニア分の濃度等により異なるが、一般に200~600対程度用いられる。前記のように酸として硫酸を用いた場合は、図3に示すように例えばアンモニウムイオン (NH_4^+ イオン) と硫酸イオン (SO_4^{2-} イオン) が陰-陽極間に形成された電場によって電気的に泳動する。アンモニウム等の陽イオンは陰極板18の方向に泳動し、陽イオン交換膜Cを透過して濃縮側に入り、さらに陰極板18方向へ泳動しようとするが、陰イオン交換膜Aに阻止されて濃縮液中に残存する。一方硫酸イオンは陽極板17の方向に泳動し、陰イオン交換膜Aを透過して濃縮側に入り、さらに陽極板17方向に泳動しようとするが、陽イオン交換膜Cに阻止されて濃縮液中に残存する。かくして濃縮液中のアンモニウムイオンおよび硫酸イオンは、移動媒体である濃縮液によって電気透析装置から取り出される。なお陽極17および陰極18近傍に陽極液および陰極液をそれぞれ流通させる。

【0013】再び図1において、第一の電気透析装置4の濃縮側4bから流出される濃縮水は配管fにより蒸留装置6に流入される。蒸留装置6としては例えば蒸留塔やストリッパ装置を使用することができる。蒸留装置6に流入された濃縮水は配管jによって供給されるアルカリ源、例えば苛性ソーダ (NaOH) によって、pHをアルカリ性、特に高アルカリ性の条件にされてその一部が蒸留 (またはストリッピング) される。このようにpHをアルカリ性の条件下で蒸留することにより、液中に存在するアンモニウムイオンを効率良く且つ高い濃度のアンモニアとして分離することができる。このことは次の実験により確認された。すなわち、先ずフラスコにアンモニウムイオンを含む液を所定量入れ、pHが表1のような値になるように苛性ソーダ (NaOH) を添加

した。次にフラスコの口から配管を導出し、冷却器を通して留出液溜に接続してフラスコを電気ヒータで加熱し、所定間隔でフラスコ中のアンモニウムイオン濃度と留出液溜に溜まった液量とからアンモニウムイオン量を算出し、初期にフラスコにあるアンモニウム量に対するアンモニウムイオン除去率(%)として留出量率(フラ*

*スコ中の初期の液量を100とした留出量の割合を%として表わす)毎にそれぞれ測定した。結果を次の表1に示す。

【0014】

【表1】

実験1	留出量率(%)	9.4	19.8	29.8	40.0	終了時
初期pH	NH ₄ 除去率(%)	1.3	1.7	1.9	2.98	pH
7.7						3.7

実験2	留出量率(%)	9.4	19.8	29.8	40.0	終了時
初期pH	NH ₄ 除去率(%)	21.5	26.0	26.5	26.8	pH
8.1						4.2

実験3	留出量率(%)	11.5	17.4	22.3	37.7	終了時
初期pH	NH ₄ 除去率(%)	56.5	75.3	80.6	85.2	pH
10.1						8.5

実験4	留出量率(%)	13.5	29.0	60.8	87.3	終了時
初期pH	NH ₄ 除去率(%)	89.5	98.6	99.1	99.3	pH
12.6						12.4

【0015】図4は表1の結果をもとに、液中からのアンモニウムイオンの蒸留分離による除去率がpH値をパラメータとして示された曲線である。この実験データから蒸留装置6における蒸留条件として、pH10以上、特にpH11~13程度とすることが好ましいことが分かる。蒸留装置6から配管1により留出する成分は、図示しない冷却装置で冷却してアンモニア水として回収することもできるが、本例では反応装置9へ導入し、そこで配管kから供給される硫酸と反応させて硫酸溶液としている。反応装置9から流出する硫酸溶液は、例えば蒸気エネルギー源とする遠心薄膜乾燥機のような乾燥装置10に配管rにより導入される。乾燥装置10に導入された硫酸溶液はここで乾燥され、蒸発成分は配管iに連結された配管sから流出されて脱塩水の一部となり、固形分である硫酸は配管tから系外に排出されて肥料として利用される。配管1から流出される蒸発成分をより効率良く液化するために配管1の途中に冷却装置を設けることもできる。なお上記のような遠心薄膜乾燥機の構造および作用はよく知られているのでその詳細な説明は省略する。

【0016】蒸留装置6から配管uにより排出される実質的にアンモニウムイオンを含まない液成分は乾燥装置7に導入されて乾燥される。この乾燥装置7も乾燥装置10と同様な遠心薄膜乾燥機を使用することができる。乾燥装置7により液中の水分を数%程度まで蒸発させ、配管vから流出する蒸発成分は冷却装置8により冷却されて液化し、配管wにより第一の電気透析装置4への配管dに戻される。なお乾燥装置7に導入される液は、配管mによって供給される鉬酸、好ましくは硫酸によってpHを中性にされる。一方、乾燥装置7から配管xにより排出される固形分は系外に排出されるが、この固形分中にはNa₂SO₄、NaClのような、例えばガラス製造用の原料として有用な成分が含まれており有効に利用され得る。

【0017】

【実施例】次に図1のフローシートのように構成したプロセスで実施した本発明の実施例を説明する。配管aから140T/日の火力発電所からの復水脱塩再生水をpH調整槽1に供給し、硫酸を添加してpHを3に調整した。pH調整された再生水中にはSS(浮遊固形物質)

が20ppm含有されていた。また再生水中には他の成分として、 NH_4 イオンが1,130ppm、 SO_4 イオン8,050ppm、 Na イオン2,440ppm、 Cl イオン40ppm含まれおり、TDSは11,660ppmであった。

【0018】pH調整した再生水を次に図2のように構成されたフィルタ3に導入し、0.1 μm 以上の粒径の固形粒子を除去してSSを0.2ppmまでにした後、第一の電気透析装置4および第二の電気透析装置5を順次通過させて電気透析処理をした。これら電気透析処理装置4および5の有効膜面積は36.8 dm^2 /対、組込膜対数は200、膜面流速は14 cm/s であり、電流密度はそれぞれ2.9 A/dm^2 、0.8 A/dm^2 であった。また配管pから7.3 m^3 /日の補給水を供給した。電気透析処理されて配管iから放出された再生水は137 m^3 /日であり、その NH_4 イオンは5ppm、TDSは150ppmであった。

【0019】一方、配管fからの濃縮水は10 m^3 /日であり、その NH_4 イオンは15,700ppm、TDSは161,200ppmであった。この濃縮水をpH11とした後、蒸留装置6に導入して蒸留した。蒸留装置6からの留出成分は2t/日であり、そのアンモニウムイオンの含有量は濃縮液中のアンモニウムイオン量のほぼ98%であった。この留出成分を反応装置9に導入して硫酸と反応させ、硫酸溶液として乾燥装置10に導入した。そして乾燥装置10で乾燥して3.9T/日の蒸気成分とほぼ600Kg/日の硫酸粉末を得た。蒸留装置6から乾燥装置7に排出した残留液は8T/日であり、硫酸中で中和処理した後、乾燥装置7で乾燥されて7T/日の蒸気成分と、ほぼ1100Kg/日の Na_2SO_4 が99.5%、 NaCl が0.5%の成分割合からなる固形分として分離された。なお本実施例は150時間の連続運転を行ったが、電気透析装置を含めた装置上の支障は全くなく、その有効性を実証することができた。

【0020】

【発明の効果】本発明は火力発電プラントなどにおけるアンモニウムイオンを含む復水脱塩再生水を処理するに際し、復水脱塩再生水を先ず電気透析し、希釈液として再使用可能な脱塩水を効率良く分離し、次いでpHがアルカリ性の条件下に濃縮液を蒸留して高いアンモニア濃度成分としてアンモニウムイオンを効率良く分離し、その留出残液を乾燥して他の不純物を固形分として分離するようにしたので、再使用可能な脱塩水、アンモニア成分、および復水脱塩再生水中に存在する他の不純物等をそれぞれ効率良く且つ低い消費エネルギーで分離するこ

とができる。そして本発明の処理方法によれば、処理すべき復水脱塩再生水からアンモニウムイオンを分離回収すること、再使用可能な脱塩水を分離回収すること、および他の不純物を固形分として分離回収することにより、無排水化、無廃棄物化を達成することも可能である。さらにアンモニア成分を硫酸と反応させて硫酸溶液とし、それを乾燥させて硫酸粉末として回収するときは、蒸留成分として得られるアンモニアの濃度が高いため、乾燥に要するエネルギーを著しく軽減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の処理方法を実施するためのフローシート。

【図2】本発明において使用することができるフィルタの一例を示すフローシート。

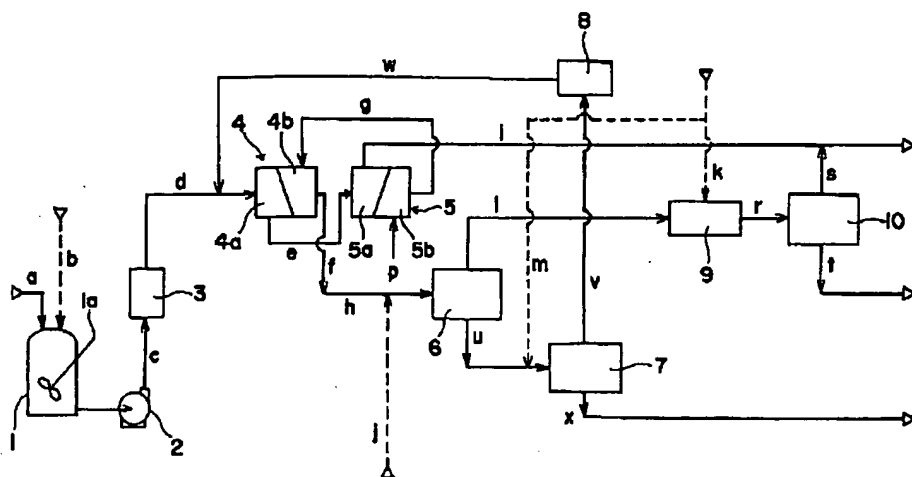
【図3】本発明における電気透析の原理を説明するために示した模式的な図。

【図4】液中からのアンモニウムイオンの蒸留分離による除去率がアルカリ性の数値をパラメータとして示された曲線。

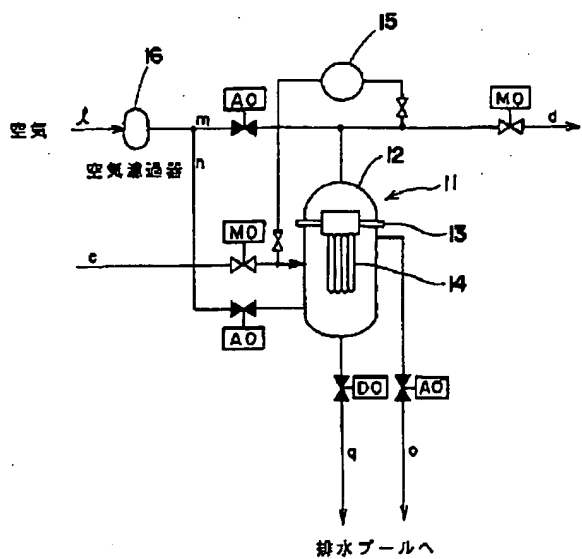
【符号の説明】

- 1 pH調整槽
- 1a 攪拌器
- 2 ポンプ
- 3 フィルタ
- 4 第一の電気透析装置
- 5 第二の電気透析装置
- 6 蒸留装置
- 7 乾燥装置
- 8 冷却装置
- 9 反応装置
- 10 乾燥装置
- 11 中空糸膜フィルタ
- 12 容器
- 13 仕切板
- 14 中空糸モジュール
- 15 差圧計
- 16 空気ろ過器
- 17 陽極
- 18 陰極
- A 陰イオン交換膜
- C 陽イオン交換膜
- AO 開閉弁
- MO 開閉弁
- DO 開閉弁

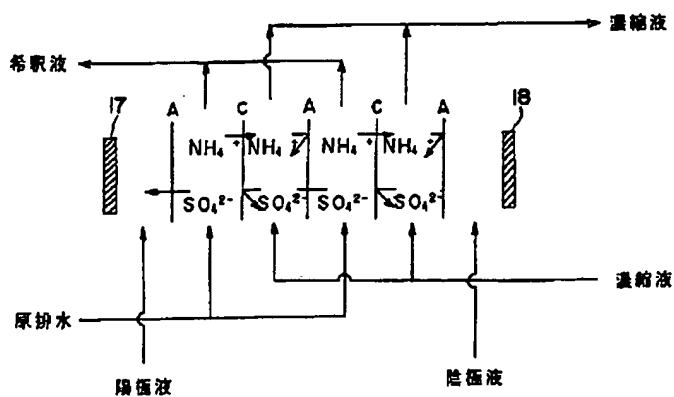
【図1】



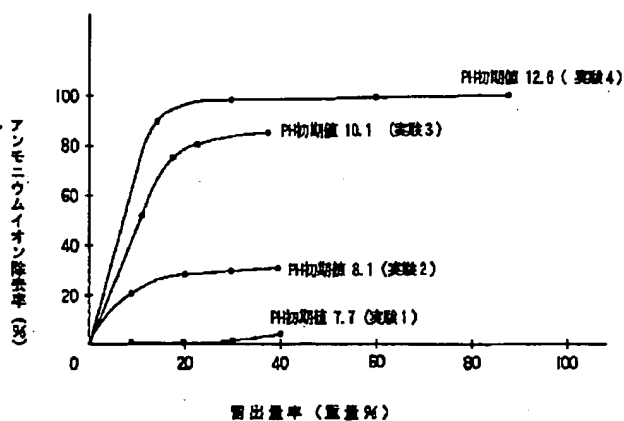
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 61/44	5 0 0	6953-4D		
C 0 1 C 1/24		H		
C 0 2 F 1/04		C		
1/469				

(72)発明者 村吉 泰男
 東京都港区西新橋三丁目7番1号 東芝ブ
 ラント建設株式会社内

(72)発明者 小林 拡
 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 旭
 硝子株式会社内
 (72)発明者 福井 史郎
 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 旭
 硝子株式会社内